IV Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais
05 a 07 de Maio de 2015 - Rio de Janeiro - RJ

DETERMINAÇÃO DE AGV PELOS MÉTODOS KAPP, DILLALO E DILLALO MODIFICADO EM AMOSTRAS DE EFLUENTE DE CASAS DE FARINHA

NUNES, A.C.D.*[1]; AMORIM, M.C.[2]; REIS,S.R.[1]; TORRES, P.T.T.[1]; BARBOSA, P. S.[1]; SOUZA, R.M.A[1].;
[1]Graduandos do curso de Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal do Vale do São Francisco, [2]Docente Colegiado de Engenharia Agrícola e Ambiental Juazeiro-BA-Brasil.
e-mail: anadamasceno@hotmail.com.br

RESUMO: O presente trabalho compara diferentes metodologias de determinação de Ácidos Graxos Voláteis (AGV) para efluentes de casas de farinha, manipueira, logo após a sua produção e oriunda de frascos reatores de experimentos de biodegradação. Avaliou-se as metodologias de Kapp, DiLallo e DiLallo Modificado, verificando se havia diferenças significativas ao centrifugar ou não centrifugar as amostras em cada método analisado. Foi aplicado estatística utilizando o programa SISVAR com o nível de confiança de 0,05, concluindo-se que apesar de resultados diferentes não houve diferenças estatisticamente significativas entre as metodologias testadas. Diante dos estudos recomendou-se então a adoção da metodologia de Kapp sem a necessidade de centrifugar a amostra, pela sua simplicidade.
Palavras-Chave: Manipueira, Ácidos Graxos Voláteis, Biodegradação.

DETERMONATION OF AGV FOR THE METHODOS KAPP, DILLALO AND MODIFY DILLALO IN SAMPLES OF REACTORES AND CASSAVA WASTEWATER

ABSTRACT: The present study compares different methods of volatile fatty acids - AGV for cassava in its raw state and in three reactors with different biomass concentrations. The aim of this study was to compare Kapp, Dilallo and Dilallo Dodified methodologies for analysis of VFA, checking if there is a significant difference to spin or not to spin the sample in each method analyzed. The statistic used to SISVAR program with a confidence level of 0.05, in which it is concluded that despite the different results there were no significant differences between the samples compared to the methodologies adopted was applied. Before the studies were recommended the adoption of the methodology kapp without centrifuging the sample.
Key Words: Cassava Wastewater**,** Volatile Fatty Acids, Biodegradation

INTRODUÇÃO

A manipueira é um efluente oriundo da produção de farinha, gerado na prensagem das raízes da mandioca ralada, que contém altas cargas orgânicas e tóxica devido ao cianeto (NASU *et al.,* 2010). Em tratamento de águas residuárias agroindustriais pode-se utilizar processos de digestão anaeróbia, um processo complexo que entre suas reações formam os ácidos graxos voláteis (AGV) (RIBAS *et al.,* 2007), principais produtos formados pelo consórcio de bactérias acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas que atuam na digestão anaeróbia, sendo um indicador da eficiência de tratamento (CHERNICHARO, 1997). Diversos procedimentos foram desenvolvidos para análise de AGV, entre ele os métodos cromatográficos, de grande acurácia, porém com maiores custos econômicos (MESQUITA *et al*., 2013). No Brasil tem-se utilizado o método de DiLlalo, Kapp e DiLallo Modificado, que expressam os valores de AGV em termos de mg CH_3COOH/L (mg HAc/L) (CAVALCANTI e HAANDEL, 2001).

Dessa forma, e considerando que os estudos e pesquisas das metodologias de análise do AGV (RIBAS *et al.,* 2007) são, em grande parte com esgotos sanitários, o objetivo desse trabalho foi comparar as metodologias Kapp, DiLallo e DiLallo Modificado

para a análise de AGV em amostras de manipueira verificando se há diferença significativa entre as metodologias tendo como base estudos de Ribas *et al.* (2007).

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade do Vale do São Francisco, em maio de 2014. Foram utilizadas dois tipos de manipueira. O primeiro foi a manipueira em seu estado bruto, coletada logo abaixo da prensa na casa de farinha. O outro tipo foi a manipueira oriunda de frascos reatores de 1,0 L, utilizados em uma pesquisa de biodegradação anaeróbia sob três diferentes concentrações de biomassa, totalizando assim, três amostras (A1, A2 e A3). Ambas as manipueiras foram oriundas da cidade de Santa Maria da Boa Vista, PE. Além de comparar as metodologias, também foram testadas com e sem centrifugação da amostra, na busca de se obter ainda mais simplicidade nas análises. As metodologias compiladas de Kapp, DiLallo e DiLallo Modificado utilizadas são apresentadas como segue:

Kapp: Registrar o pH inicial da amostra. Titular com H_2SO_4 a 0,02 N e registrar o volume gasto até atingir pH 5, continuar titulação até pH 4,3 e registrar o volume acumulado da solução titulante. Concluir a titulação até pH 4 e registrar volume total acumulado.

$$AGV\left(\mathbf{mg}\frac{\mathrm{HAC}}{\mathrm{L}}\right) = \frac{131340\ \mathrm{X}\ N_{Ac}\ \mathrm{X}\ V_{Ac\ (pH\,5-pH\,4)}}{V_{Amostra}} - (0{,}00616\mathrm{AT}) - 10{,}9 \quad (1)$$

$$\mathrm{AT}\ (\mathbf{mg\ CaCO_3/L}) = \frac{V_{Ac\,(pH\,4{,}3)}\ x\ 50000\ x\ N_{Ac}}{V_{Amostra}} \quad (2)$$

DilaLlo: Centrifugar a amostra a 3000 RPM por 15 minutos, registrar o pH inicial da de 25 mL do sobrenadante; iniciar a titulação com H_2SO_4 a 0,2 N e registrar o volume gasto até atingir pH 3, em seguida deixar em ebulição por 5 minutos. Iniciar a titulação com NaOH 0,2 N até o pH 4 e anotar o volume gasto. Continuar titulação até pH 7 e anotar o volume gasto.

$$\mathrm{AAV}\left(\mathbf{mg}\frac{\mathbf{CaCO_3}}{\mathbf{L}}\right) = \frac{N_B\ x\ V_B\ x\ 50000}{V_{Amostra}} \quad (3)$$

$$AGV\left(\mathbf{mg}\frac{\mathrm{HAc}}{\mathrm{L}}\right) = \boldsymbol{F\ x\ 0{,}83\ x\ (AAV)} \quad (4)$$

DilaLlo Modificado: Mesmo procedimento que DiLlalo modificado, porém aplicando a seguinte equação:

$$AGV\left(\mathbf{mg}\frac{\mathrm{HAc}}{\mathrm{L}}\right) = \mathbf{1{,}41\ x\ AAV} \quad (5)$$

Assim, para a manipueira bruta foram aplicados seis tratamentos: T1: metodologia de Kapp sem modificação (sem aplicação da centrifugação da amostra); T2: metodologia de Kapp com modificação (incluindo pré centrifugação da amostra a 3000 RPM por 15 minutos antes de iniciar o procedimento); T3: DilaLlo sem modificação; T4: DilaLlo com modificação (não centrifugando a amostra);T5: DilaLlo Modificado ; T6: DilaLlo Modificado sem modificação (sem centrifugação), conforme Tabela 1. Para a manipueira dos frascos reatores foram aplicados os tratamentos Kapp (T1), DilaLlo (T3), e DilaLlo Modificado (T5) no intuito de verificar possíveis diferenças significativas entre os métodos, sem modifica-los. Os dados foram compilados no Programa *Excel* e a análise estatística utilizou o programa SISVAR com o nível de confiança de 0,05%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores dos resultados obtidos em cada tratamento para a manipueira estão dispostos na Tabela 1. Percebe-se que em todos nos métodos analisados os valores de AGV da amostra quando centrifugado são menores, provavelmente por parte dos ácidos graxos decantarem ao serem centrifugados. No método de Kapp, quando a amostra foi centrifugada, apresentou os menores valores de AGV, de acordo com Cavalcanti e Haandel (2001) esse método verifica a capacidade de aceitar prótons, principalmente aos sistemas de AGV e carbônico (HCO_3^-/H_2CO_3) e que outros sistemas ácido/base não tem muita relevância. Logo, esses sistemas não foram levados em consideração, no método de Kapp seria detectado os ácidos graxos voláteis entre os valores de pH 5 e 4, como os ácidos acético, propionico, butírico e valério que se situam em torno de 4,75. No método de DiLallo e de DiLallo Modificado se esperava uma redução dos valores de AGV maior comparado com o método de Kapp, já que com a ebulição da amostra pode haver perdas. Isso pode ter ocorrido, pois a concentração de íon bicarbonato pode ser afetada e os ácidos orgânicos por serem voláteis com o ponto de ebulição em torno de 100ºC, não iriam reagir com as titulações e não serão detectados, além do tempo de espera de resfriamento para realizar a próxima titulação. Porém os valores de AGV de DiLlalo e DiLlalo Modificado foram maior, pois as amostras estiveram a uma temperatura máxima de 70°C durante 5 minutos. Segundo Dillalo e Albertson (1961), essa é a metodologia mais indicada para a determinação do AGV.

A Tabela 2 mostra os resultados de AGV da manipueira nos frascos reatores, para as diferentes concentrações de biomassa aplicadas na pesquisa. Nos frascos reatores os valores de Kaap em todas as concentrações apresentaram o maior valor, provavelmente por não sofrer influência da temperatura quando submetido a ebulição.

Em todas as situações não houve diferença significativa com o nível de confiança de 0,05. Cavalcanti e Haandel (2001), fizeram a comparação entre os métodos Kapp, DiLlalo e DiLallo Modificado para a determinação de AGV e recomendou o método de Kapp para monitorar o processo de digestão anaeróbia do esgoto, devido ao aspecto de equivalência entre os processos, tempo e simplicidade de execução desse método. RIBAS *et al*. (2007) comparou diferentes métodos de ácidos graxos voláteis de amostras de esgotos com diferentes concentrações de ácidos orgânicos e de base, e constatou que o método de *K*app apresentou os melhores resultados quando comparados aos valores obtidos pela cromatografia. Ambos os autores consideram o método de Kapp bastante promissor para o monitoramento do tratamento do esgoto. Para acompanhar a digestão anaeróbia do efluente manipueira, o tratamento de Kapp é o mais adequado, pois comparado com as demais metodologias analisadas é de mais rápida execução e maior simplicidade, pois não apresenta necessidade de centrifugação e ebulição da amostra, além de ser equivalente as demais metodologias de acordo com Tukey a 0,05.

CONCLUSÃO

Uma vez que, para os tratamentos adotados não houve estatisticamente diferenças significativas nos valores de ácidos graxos dentro do nível de significância de 0,05, sendo este o método de menor tempo de execução e reduzidos procedimentos, recomenda-se o método de Kapp sem modificá-lo, ou seja, sem cetrifugar a amostra para monitorar os ácidos graxos voláteis, tanto da manipueira bruta quanto da manipueira após degradação nos frascos reatores.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Pernambuco (FACEPE) e a Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, S. F.; CHERNICHARO, C.A. **Acúmulo de ácidos graxos voláteis (AGVs) em reatores anaeróbicos sob estresse, causas e estratégias de controle**. Engenharia Sanitária Ambiental, v.10, n.2, p. 152-161

CAVALCANTI, P.F.; HAANDEL, A. V. **Comparação entre os métodos titrimétricos Kapp e DiLlalo para de determinação da alcalinidade e AGV**. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos P858 metodológicos / Carlos Augusto de Lemos Chernicharo (coordenador), Belo Horizonte: [s.n.], 2001.118 p.: il., graf., tab. Projeto PROSAB.

DILLALO, R; ALBERTSON, O.E. **Volatile acids by direct titration**. Journal Water Pollution Control Federation, v. 33, n.4, p.350-364

CHERNICHARO, C.A.de L. **Reatores anaeróbicos** - 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 1997.380 p. – (Princípios do tratamento Biológico de água Residuárias; 5)

MESQUITA, P. da L.; AFONSO, R. J.de C.; AQUINO, S. F.; LEITE, G. de S. **Validação de método de cromatografia líquida para a determinação de sete ácidos graxos voláteis intermediários da digestão anaeróbica.** Engenharia Sanitária e Ambiental. v.18 n.4, out/dez 2013, 295-302.

NASU, E. G.C.; Pires, E.; Formentini, H. M.; Furlanetto, C. **Efeito de manipueira sobre *Meloidogyne incognita*em ensaios in vitro e em tomateiros em casa de vegetação**. Trop. Plant Pathol. vol.35 n.1 Brasília jan./fev. 2010.

RIBAS, M. M.F.; MORAES, E.M.; FORESTI, E. **Avaliação da acurácia de diversos métodos para determinação de ácidos graxos voláteis e alcalinidade e bicarbonato para monitoramento de reatores anaeróbicos.** Engenharia Sanitária Ambiental. vol.12, n. 3, jul/set 2007, 240-246.

Tabela 01: Ácidos Graxos Voláteis da Manipueira sem tratamento

Metodologia	AGV cent	AGV n cent
Kapp	4451,8 a	4532,1 a
Dilallo	4828,8 a	4980,9 a
Dilallo Modificado	7404,4 a	7637,8 a

Tabela 02: Ácidos Graxos Voláteis da Manipueira degradada nos frascos reatores

Metodologia	C1	C2	C3
Kapp (T1)	3446,4 a	3742,5 a	4683,7 a
Dillalo (T3)	2203,4 a	2386 a	2958,1 a
Dilallo Modificado (T5)	3378,7 a	3658,7 a	4568,4 a